

Выводы: поставленная задача выполнена, эксперименты показали перспективность рассматриваемой технологии для процессов разделения ионов электролитов на катионы и анионы с последующим перемещением их в разные камеры с помощью проточного активатора промышленного типа. Особенно это может быть перспективно для систем обессоливания морских вод.

Список литературы: 1. Березуцкий В. В. Техногенна безпека маслемульсійних вод: Монографія – Харків: ХДПУ. – 1998. – 279 с.; 2. Березуцкий В. В. Теоретические основы безопасности жизнедеятельности. Монография – Харьков: ХГПУ. – 1999. – 170 с. 3. Березуцкий В. В. Обеспечение безопасности при применении водных технологических эмульсий и растворов на производствах в металлообрабатывающих технологиях. – Монография. – Харьков: Факт, 2009. – 400с. 4. Березуцкий В. В. Локальные установки для очистки промышленных стоков // Машиностроитель. – 1989. – №1. – С.30-31.; 5. Интернет ресурс / Способ бесконтактной электроактивации жидкости и устройство для его реализации http://ntpo.com/patents/water/water_1_/water_2104.shtml. 6. Интернет ресурс / Бренд: АП-1 http://www.eco-shop.com.ua/category_48.html; 7. Интернет ресурс/ Водоочистители-активаторы "Изумруд" - Техническое Описание <http://www.izumrud.com.ru/emerald/description.php>

Надійшла до редколегії 20.02.2013

УДК 66.01/07 (075.8)

Разработка проточного активатора воды/ В. В. Березуцкий, Н. Л. Березуцкая, В. В. Халиль // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. – № 11 (985). – С. 129-132. – Бібліогр.: 7 назв.

У статті розглянуті перспективні дослідження з розробки проточного активатора води промислового призначення, з ефективним розподілом катіонів та аніонів, що дозволить створити вискоєфективний пристрій для знесолення або концентрування вод. Наведено дослідження напівпроникних перегородок з тканини і металевого біполярного електроду. **Ключові слова:** активатор води, дослідження, перегородка, тканина, біполярний електрод.

The article describes the development of prospective studies on flow activator of water for industrial use, with an effective separation of cations and anions, which will create a high-performance device for concentrating and desalting water. Studies are semipermeable walls of fabric and metal bipolar electrode.

Keywords: water activator, research, partition, fabric, bipolar electrode.

УДК 547.497.6:547.584

В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, старш. преп., НТУ «ХПИ»

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ-9

Хлороформ реагирует с первичными спиртами и NaOH в присутствии полиэтиленгликоля-9 в качестве КФП с образованием триалкилортоформиатов. Экспериментальные данные показывают, что данным способом с удовлетворительными выходами получают триметилортоформиат, триэтилортоформиат, три-*n*-бутилортоформиат и три-*n*-пентилортоформиат.

Ключевые слова: триалкилортоформиаты, межфазный катализ, катализаторы фазового переноса, полиэтиленгликоль-9.

Введение. Данная статья является продолжением исследований, посвященных синтезу триалкилортоформиатов в условиях межфазного катализа.

Анализ последних исследований и литературы: Взаимодействие хлороформа

© В.В. ШТАМБУРГ, 2013

с первичным спиртом и NaOH на сегодняшний день является наиболее экономичным и удобным способом получения триалкилортоформиатов [1-3]. Для проведения реакции необходимо использование высокоэффективного катализатора фазового переноса (КФП), т.к. данные реагенты находятся в разных фазах, в воде и CH₂Cl₂. В качестве КФП могут применяться как четвертичные аммониевые соли и дорогостоящие краун-эфиры [2,3], так и новые типы КФП поданной природы, α,ω-бис-(диалкиламино)олигооксаалканы [1], а так же бромиды α,ω-бис-(N,N,N-триалкиламмоний)олигооксаалканов [2,3].

Недавно нами был описан синтез нового поданда данного типа, дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксооктана [4], оказавшегося эффективным КФП в синтезе триалкилортоформиатов [5].

Цель исследования, постановка проблемы: Несмотря на высокую эффективность в качестве КФП, краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли, КФП поданной природы: α,ω-бис-(диалкиламино)олигооксаалканы и бромиды α,ω-бис-(N,N,N-триалкиламмоний)олигооксаалканов являются либо весьма дорогими (краун-эфиры), либо труднодоступными для широкого применения в промышленности.

Материалы исследований: Данная статья посвящена исследованию возможности реализации гетерофазного синтеза триалкилортоформиатов в присутствии более экономически выгодного и доступного КФП – коммерческого полиэтиленгликоля-9 (ПЭГ-9), являющегося смесью олигомеров со средней молекулярной массой 400 – 414 у.е.

Результаты исследований: Нами найдено, что полиэтиленгликоль-9 (ПЭГ-9) катализирует образование триметилортоформиата, триэтилортоформиата, три(*n*-бутил)ортоформиата и три(*n*-пентил)ортоформиата из хлороформа, соответствующего спирта и NaOH в среде дихлорметана. Применение дихлорметана позволяет избежать губительного перегрева реакционной среды выше 40 °С.

Применение в качестве катализатора фазового переноса ПЭГ-9 в количестве 0,1 мольн.% / на 1 моль спирта приводит к получению триметилортоформиата с низкими выходами (21,8 %). Поэтому в проведенной серии экспериментов ПЭГ-9 использовался в количестве 0,3 мольн.% / на 1 моль спирта. Это позволило получить целевые эфиры ортомуравьиной кислоты с приемлемыми выходами. Из метанола и хлороформа и NaOH образуется

триметилортоформиат с выходами 38,4 – 41,5% (рис. 1). Данный синтез усложняется

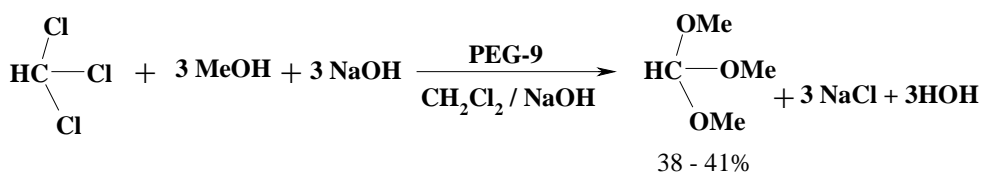


Рис. 1 - Схема синтеза триметилортоформиата в гетерофазной системе при катализе ПЭГ-9

трудностью разделения в лабораторных условиях небольших количеств смеси CH(OMe)₃-CH₂Cl₂ в связи с недостаточно большой разностью температур кипения. В промышленности этот недостаток может быть легко устранен высокоэффективной ректификацией. Из

этанола и хлороформа и NaOH образуется триэтилортоформиат с выходом 38,6 % (рис. 2).

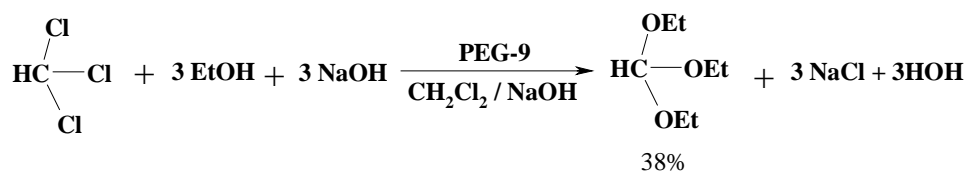
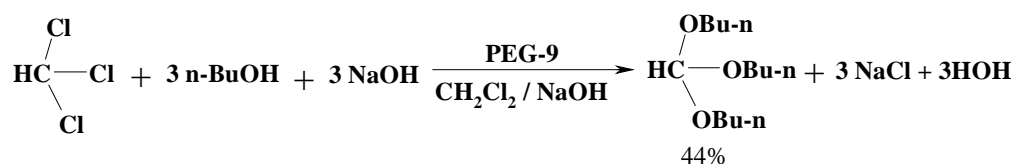


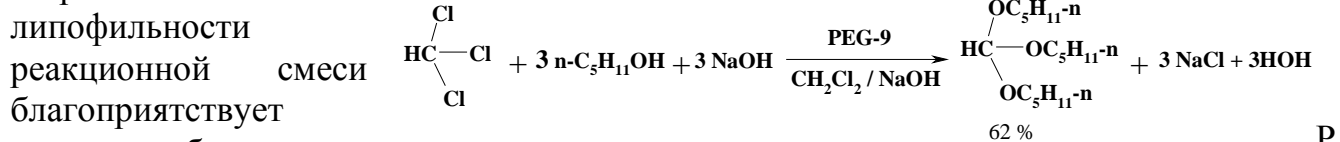
Рис. 2 - Схема синтеза триэтилортоформиата в гетерофазной системе при катализе ПЭГ-9

В данном случае триэтилортоформиат легко отделяется от растворителя и избыточного хлороформа фракционной перегонкой в слабом вакууме. Однако сам процесс синтеза весьма чувствителен к перегреву и должен проводиться при температуре реакционной среды не выше 30°C. Из *n*-бутанола, хлороформа и NaOH образуется три-*n*-бутилортоформиат с более высоким выходом – 43,7 % (рис. 3).



В данном случае вакуумная ректификация позволяет получить чистый продукт даже в лабораторных условиях. При ректификации также регенерируется 6,5 % непрореагировавшего *n*-бутанола. Возможность его повторного использования в условиях производства повышает общий выход три-*n*-бутилортоформиата, который составляет по проконвертированному *n*-бутанолу 46,7 %.

При взаимодействии *n*-пентанола с хлороформом и NaOH три-*n*-пентилортоформиат образуется с еще большим выходом, 62,1 % (рис. 4). Вероятно, возрастание



ис. 4 - Схема синтеза три-*n*-пентилортоформиата в гетерофазной системе при катализе ПЭГ-9

В данном случае вакуумная ректификация так же приводит к получению в лабораторных условиях достаточно чистого три-*n*-пентилортоформиата. При ректификации также регенерируется 20,3 % непрореагировавшего *n*-пентанола. Возможность его повторного использования в условиях производства существенно повышает общий выход три-*n*-пентилортоформиата, который составляет по проконвертированному *n*-пентанолу 77,9 %.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре VARIAN VXR-300 (300 МГц, Me₄Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ , м.д., КССВ (*J*), Гц.). CHCl₃ и CH₂Cl₂ абсолютировали кипячением и перегонкой над P₂O₅. Этанол и метанол абсолютировали кипячением и перегонкой над Са.

Триметилортоформиат. К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 16,02 г (500 ммоль) абс. MeOH, затем через 10 мин при перемешивании добавили 20 мл CH₂Cl₂, 0,62 г (1,5 ммоль) ПЭГ-9, 50 мл CH₂Cl₂, затем прикапали 29,84 г (250 ммоль, 29 мл) CHCl₃ и 20 мл CH₂Cl₂. Перемешивали реакционную смесь в теч. 5 ч. Первоначально наблюдался разогрев реакционной смеси до 40°C, затем ее температура падала до 20-25°C. Выдерживали при этой температуре реакционную смесь 35 – 40 ч. Затем неорганический осадок отфильтровывали и промывали его 25 мл CH₂Cl₂. Из фильтрата отгоняли CH₂Cl₂ и дополнительно экстрагировали им неорганический осадок NaCl - NaOH, из экстракта отгоняли CH₂Cl₂. Остатки после отгонки CH₂Cl₂ объединяли и подвергали фракционной перегонке, отбирая фракции:

I фракция $t_{\text{кип}} = 84 - 96^{\circ}\text{C}$, 3,00 – 4,26 г, содержание $\text{HC}(\text{OMe})_3$ 71%, выход 12,0 – 17,1 % (по MeOH);

II фракция (основная) $t_{\text{кип}} = 96 - 102,5^{\circ}\text{C}$, 4,32 – 4,86 г, содержание $\text{HC}(\text{OMe})_3$ 96%, выход 24,4 – 26,4% (по MeOH), n_D^{20} 1,3790, лит. n_D^{20} 1,3793 [6]. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 3,315 с (9H, OMe), 4,957 с (1H, CH).

Общий выход $\text{HC}(\text{OMe})_3$ составит 38,4 - 41,5% (по MeOH).

А. Проведение реакции в тех же условиях при использовании в качестве КФП 0,1% мольн. % ПЭГ-9 позволило получить триметилортоформиат с выходом 21,8%.

Триэтилортоформиат. К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 23,04 г (500 ммоль) абс. EtOH . Выдержали 1 ч при 10°C , затем при перемешивании прибавили 50 мл CH_2Cl_2 , затем 0,62 г (1,5 ммоль) ПЭГ-9, затем 10 мл CH_2Cl_2 , затем при охлаждении водой прикапали 29,84 г (250 ммоль, 29 мл) CHCl_3 и 20 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь в теч. 5 ч, охлаждая водой и поддерживая температуру реакционной смеси в пределах $21 - 27^{\circ}\text{C}$. Выдерживали реакционную смесь при $15 - 20^{\circ}\text{C}$ в течении 70 ч, затем неорганический осадок отфильтровывали и промывали его 55 мл CH_2Cl_2 . Из фильтрата отгоняли CH_2Cl_2 и дополнительно экстрагировали им неорганический осадок $\text{NaCl} - \text{NaOH}$, из экстракта отгоняли CH_2Cl_2 . Кубовые остатки после отгонки CH_2Cl_2 объединяли и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию $65-67^{\circ}\text{C}$ (40 мм рт. ст.). Получено 9,53 г (38,6 %) тиметилортоформиата, бесцветная жидкость, n_D^{15} 1,3948, лит. n_D^{20} 1,3922 [6]. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 1,242 т, (9H, NOCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 3,621 к (6H, NOCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 5,181 с (1H, CH).

Три-(*n*-бутил)ортоформиат. К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 37,06 г (500 ммоль) *n*-бутанола, через 10 мин. добавили при перемешивании 55 мл CH_2Cl_2 , затем 0,62 г (1,5 ммоль) ПЭГ-9, затем , затем при охлаждении водой прикапали 29,84 г (250 ммоль, 29 мл) CHCl_3 и 25 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь 1 ч выдерживая температуру реакционной смеси $20 - 26^{\circ}\text{C}$ (охлаждение водяной баней). Затем баню убрали, дали реакционной смеси разогреться до 32°C , и перемешивали еще 2 ч. Выдержали реакционную смесь 25 ч при 24°C , добавили 50 мл гексана и отфильтровали неорганический осадок $\text{NaCl} - \text{NaOH}$, промыли его 80 мл CH_2Cl_2 . Из фильтрата отогнали CH_2Cl_2 -гексан и данным отгоном дополнительно экстрагировали неорганический осадок, из экстракта отогнали CH_2Cl_2 -гексан. Объединили кубовые остатки и подвергли вакуумной фракционной перегонке, отбирая фракцию с т.кип. $97,5 - 100,5^{\circ}\text{C}$ (40 мм рт. ст.). Получено 16,92 г (43,7 %) три-*n*-бутилортоформиата, бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,4160, лит. n_D^{27} 1,4150 [5]. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 0,932 т (9H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$ Гц), 1,403 секс (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$ Гц), 1,593 квинт (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$ Гц), 3,539 т (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$ Гц), 5,145 с (1H, CH).

Из ловушки и предгона выделено 2,42 г (6,5 %) непрореагировавшего *n*-бутанола. Таким образом, выход три-*n*-бутилортоформиата по прореагировавшему *n*-бутанолу составляет 46,7 %.

Три-(*n*-пентил)ортоформиат. К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 44,08 г (500 ммоль) *n*-пентанола, затем 20 мл CH_2Cl_2 , через 20 мин. при перемешивании добавили 0,62 г (1,5 ммоль) ПЭГ-9 и 65 мл CH_2Cl_2 . Затем, при охлаждении водой, прикапали 29,84 г (250 ммоль, 29 мл) CHCl_3 и 10 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь 5 ч, позволив реакционной смеси сперва разогреться до $30 - 31^{\circ}\text{C}$, затем остынуть до 23°C . Выдержали реакционную смесь 75

ч при 21°C, затем отфильтровали неорганический осадок NaCl - NaOH, промывая его CH₂Cl₂. Из фильтрата отогнали CH₂Cl₂ и данным отгоном дополнительно экстрагировали неорганический осадок NaCl - NaOH, из экстакта отогнали CH₂Cl₂. Объединили кубовые остатки и подвергли вакуумной фракционной перегонке, отбирая фракцию с т.кип. 126 – 130 °C (4 мм рт. ст.). Получено 28,40 г (62,1 %) три-*n*-амилортоформиата, бесцветная жидкость, n_D^{18} 1,4132. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, σ, м.д.): 0,906 т (9H, OCH₂CH₂CH₂CH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 1,27-1,41 м (12H, OCH₂CH₂(CH₂)₂Me), 1,607 квинт (6H, OCH₂CH₂CH₂CH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 3,530 т (6H, OCH₂CH₂CH₂CH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 5,145 с (1H, CH).

Из ловушки и предгона выделено 8,97 г (20,3 %) непрореагировавшего *n*-пентанола. Таким образом, выход три-*n*-пентилортоформиата по прореагировавшему *n*-пентанолу составляет 77,9 %.

Вывод. Таким образом, установлено, что ПЭГ-9 является новым перспективным и дешевым катализатором фазового переноса для получения триалкилортоформиатов из хлороформа, первичных спиртов и NaOH.

Список литературы: 1. Синтез и использование α,ω-бис(N,N-диалкиламино)олигооксаалканов и их аналогов как катализаторов фазового переноса для получения триалкилортоформиатов в гетерогенных системах. / В. Г. Штамбург, О. Л. Скобелев, В. М. Гринев, А. А. Дмитренко, А. П. Плешкова, Л. М. Притыкин // Журн. орган. хим. -1995. – т.31, № 3. – С.660 – 664. 2. Получение триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в условиях меж фазного катализа. / Л. М. Притыкин, В. Г. Штамбург, А. А. Дмитренко, В. М. Гринев, О. Л. Скобелев // Доп. НАН України. – 1995. - № 7. – С. 114 – 117. 3. Способ получения триэтилортоформиата. / В.Г. Штамбург, О. Л. Скобелев, И. Ю. Козак, В. М. Гринев, А. А. Дмитренко, В. Л. Омельницький // Авт. св. СССР № 1781203 (1990). Опубл. в Б.И. -1992. - № 46. 4. Синтез дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-триоксаоктанов и родственных соединений. / В. В. Штамбург, С. А. Паненко, А. В. Мазепа, А. Е. Шишко, В. Б. Дистанов, В. Г. Штамбург // Вісн. Нац. Техн. Ун-ту «ХПІ». – 2012. - № 18. – С.88 – 90. 5. Штамбург В.В., Новый катализатор межфазного переноса для синтеза триалкилортоформиатов. / В. В. Штамбург, В. Г. Штамбург, А. Е. Шишко // Вісн. Нац. Техн. Ун-ту «ХПІ». – 2012. - № 33. – С.146 – 148. 6. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А. А. Потехина // 1984. – Л., «Химия». – С.263.

Надійшла до редколегії 20.02.2013

УДК 547.497.6:547.584

Гетерофазный синтез триалкилортоформиатов в присутствии полиэтиленгликоля-9 / Штамбург В.В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 11 (985). – С. 132-136. – Бібліогр.: 5 назв.

Хлороформ реагує з первинними спиртами та NaOH у гетерофазній системі CH₂Cl₂/H₂O з утворенням триалкілортоформіатів у присутності поліетиленгліколю-9, який виступає у якості ефективного катализатора міжфазного переносу. Експериментальні дані показують, що за запропонованим методом триметилортоформіат, триетилортоформіат, три-*n*-бутилортоформіат і три-*n*-пентилортоформіат можна отримувати із задовільними виходами.

Ключові слова: триалкілортоформіати, міжфазний каталіз, катализатори фазового переносу, поліетиленгліколь-9

Chloroform reacts with the primary alcohols and NaOH yielding trialkyl orthoformates at the presence polyethylene glycol-9 as phase transfer catalyst. The experimental data show that trimethylorthoformate, triethylorthoformate, tri-*n*-butylorthoformate and tri-*n*-pentylorthoformate may be obtained with the moderate yields

Keywords: tryalkylorthoformates, interphase catalysis, phase transfer catalysts polyethylene glycol-9